

Щукіна Л.П.<sup>1,2</sup>, Колесник Є.В.<sup>2</sup>, Цовма В.В.<sup>1</sup>, Галушка Я.О.<sup>1</sup>, Пітак О.Я.<sup>1</sup>

1 – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

2 – Науково-дослідна лабораторія ПАТ «Завод “Червоний Жовтень”», м. Харків

## **КОЛЬОРОВА АРХІТЕКТУРНО–ХУДОЖНЯ І ФАСАДНА КЕРАМІКА НА ОСНОВІ ЧЕРВОНОВИПАЛЮВАЛЬНИХ ГЛИН**

Щукина Л.П.<sup>1,2</sup>, Колесник Е.В.<sup>2</sup>, Цовма В.В.<sup>1</sup>, Галушка Я.О.<sup>1</sup>, Питак О.Я.<sup>1</sup>

1 – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

2 – Научно-исследовательская лаборатория ПАО «Завод “Красный Октябрь”», г. Харьков

## **ЦВЕТНАЯ АРХИТЕКТУРНО–ХУДОЖЕСТВЕННАЯ И ФАСАДНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КРАСНОЖГУЩИХСЯ ГЛИН**

Shchukina L.P.<sup>1,2</sup>, Kolesnik E.V.<sup>2</sup>, Tsovma V.V.<sup>1</sup>, Galyshka Y.O.<sup>1</sup>, Pitak O.Y.<sup>1</sup>

1 – The National Technical University «Kharkiv Politechnical Institute»

2 – Scientific and research Laboratory, PC «Plant "Krasny Octiabr"», Kharkiv

## **COLORED ARCHITECTURAL-ARTISTIC AND FASADE CERAMICS ON THE BASE OF RED CLAYS**

*Встановлені технологічні параметри процесу забарвлення керамічних мас водорозчинними солями, які містять катіони-хромофори. На основі червоновипалювальних глин та їх комбінацій з вапняком при температурі випалу 1050 °С отримані матеріали брунатного, вишневого, синього та зеленого кольорів з властивостями фасадної кераміки.*

*Установлены технологические параметры процесса окрашивания керамических масс водорастворимыми солями, содержащими катионы-хромофоров. На основе красножгущихся глин и их комбинаций с известняком при температуре обжига 1050 °С получены материалы коричневого, вишневого, синего и зеленого цветов со свойствами фасадной керамики.*

*The technological parameters of ceramic bodies coloring process with using of water-soluble salts containing the cations-chromophores are established. On the base of standard red polymineral clays and their combinations with limestone at the temperature 1050 °C the materials of brown, cherry, blue and green colors with the properties of ceramic facade materials are obtained.*

Світова будівельна практика показує, що серед великої кількості якісних штучних оздоблювальних матеріалів саме керамічні вироби займають провідні позиції у стіновій конструкції. Це зумовлено їх екологічністю, міцністю, довговічністю, стійкістю кольорів та гарною декоративністю. Кераміка у вигляді елементів панно, барельєфів, декоративних кахлів, мозаїки та настінної скульптурної пластики і до цього часу прикрашає фасади багатьох старих будівель, надаючи їм неповторного вигляду та архітектурної виразності. Вітчизняні виробники архітектурно-фасадної кераміки постійно працюють в напрямку розширення номенклатури та асортименту виробів, створення оригінальних хроматичних ефектів, розширення кольорової палітри виробів, що і визначає напрямки досліджень, актуальні для цієї галузі промисловості.

Сировинною базою виробництва архітектурно-художньої і фасадної кераміки є легкотопкі полімінеральні глини, для яких характерний високий вміст забарвлюючих оксидів, зокрема оксиду заліза. Така сировина надає випаленим виробам звичного теракотового кольору та унеможливорює отримання будь-яких інших кольорів без застосування спеціальних прийомів забарвлення. На сьогодні для отримання кольорової фасадної кераміки найбільш часто використовується метод об'ємного забарвлення мас із застосуванням цілого ряду природних, синтетичних та техногенних хромофорних добавок. До них відносяться манганові, залізні і хромові руди, вапнякові породи, хімічно чисті забарвлюючі оксиди, відходи хімічної промисловості, машинобудівних виробництв, металургійні відходи, що містять оксиди-хромофори. Основним недоліком методу об'ємного забарвлення мас є те, що перелічені добавки, як правило, потребують спеціальної підготовки, що відповідним чином понаचाється на собівартості продукції. Саме це і спонукає виробників на пошук альтернативних технологій забарвлення.

Серед таких технологій певні перспективи має спосіб поверхневого забарвлення керамічних мас водорозчинними солями. Суть цього способу полягає в нанесенні на свіжесформований напівфабрикат водного розчину солі, що містить катіон-хромофор, розподілі катіонів у поверхневому шарі напівфабрикату та їх закріпленні під час випалу з переходом в оксидну форму [1]. Поверхнєве забарвлення матеріалів водорозчинними солями досить давно використовується як один із прийомів декорування художньої кераміки (розпис солями) [2]. Для виробництва будівельної кераміки цей спосіб є відносно новим і потребує відпрацювання в технологічному відношенні.

Метою даної роботи було дослідження можливості використання способу поверхневого забарвлення мас водорозчинними солями в технології кольорової архітектурно-художньої і фасадної кераміки, яку отримують на основі червоновипалювальних глин.

Дослідження проводилися на типових легкотопких глинах (Сватківське родовище

Полтавської області), які за основними класифікаційними ознаками згідно з ДСТУ Б В.2.7-60-97 можуть бути використані в технології архітектурно-фасадної кераміки. Властивості глинистої сировини наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Характеристика глинистої сировини

Шифр сировини	Тип сировини за гранулометричним і мінеральним складом	Вміст оксидів на прожарену речовину, мас. %		Пластичність	Після випалювальні властивості сировини (1050 °С)		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		колір продуктів випалу	водопоглинання, %	межа міцності при стиску, МПа
1	пилуватий суглинок гідрослюдисто-каолінітовий з високим вмістом кварцу	12,0 кисла група	4,1 високий вміст	14,6 помірно-пластична	терако- товий	12,1	37,3
2	суглинок гідрослюдисто-каолінітовий з високим вмістом кварцу	14,7 напівкисла група	4,5 високий вміст	18,5 середньо-пластична	терако- товий	7,4	57,0

Для забарвлення дослідних глин під час їх випалу було використано ряд водорозчинних солей, які містять катіони-хромофори. Для усіх солей спочатку було досліджено палітру кольорів, яких вони можуть надати керамічній поверхні після випалу. Було виготовлено насичені водневі розчини солей, які методом пульверизації наносилися на керамічну підкладку білого кольору (фаянсовий утель), після чого зразки висувували і випалювали при температурах 950 – 1100 °С через кожні 50 °С. Витрата розчину становила 1 мл на 15 см<sup>2</sup> поверхні. Результати такого дослідження наведені в табл. 2.

З даних табл. 2 виходить, що при використанні солей з однаковими катіонами-хромофорами, але різними кислотними залишками кольорів поверхні знаходиться в одній гамі. Так, на основі K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O досягнуто зеленого кольору поверхні, на основі CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O і Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O – буровато-зеленого при температурах 950–1000 °С і зеленого при більших температурах. Це приводить до такого висновку стосовно механізму забарвлення поверхні – сіль під час випалу розкладається з наступним утворенням оксиду відповідного металу, який і виконує функцію забарвлюючого компоненту. Колір матеріалу визначається металом солі, тип солі (нітрати, хлориди, сульфати) має значення лише з точки зору її розчинності у воді. Солі, які мають більшу розчинність у воді, будуть давати і більш насичений колір за рахунок більшого вмісту у розчині іонів хромофору. Це наочно підтверджується більш насиченим кольором поверхні, забарвленої нітратом міді

Таблиця 2.

Палітра кольорів, отриманих на білому фаянсовому утелі способом поверхневого забарвлення водорозчинними солями

Тип солі	Концентрація насиченого розчину (20 °C), мас. %	Колір керамічної поверхні після випалу	Температурна область стабільності кольору, °C
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	17,2	буровато-зелений	950 – 1000
		світло-зелений	1050 – 1100
$\text{MnSO}_4$	38,0	неоднорідний брунатно-зелений	950 – 1000
		насичений брунатний	1050 – 1100
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10,7	насичений зелений	950 – 1000
		темно-зелений	1050
		світло-зелений	1100
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	48,5	темно-бежевий	950 – 1100
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	49,0	насичений зелений	950 – 1050
		світло-брунатний	1100
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49,3	насичений синій	950 – 1100
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	55,5	насичений буровато-зелений	950 – 1000
		неоднорідний зелений	1050 – 1100
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	49,0	світло-червоний	950 – 1000
		насичений червоний	1050 – 1100

(розчинність 55,5 мас. %) у порівнянні з сульфатом міді з розчинністю 17,2 мас. %.

У відношенні впливу температури випалу на колір забарвленої поверхні слід зазначити, що в цілому температурна область існування стабільного кольору для досліджених солей становить 950 – 1100 °C за виключенням сульфатних солей і нітрату хрому. Найбільш активними хромофорами, які надають матеріалам чистих, насичених і прогнозованих кольорів, являються катіони хрому, кобальту, заліза і мангану. Насичені відтінки брунатного та червоного кольорів можна отримати із застосуванням відповідно  $\text{MnSO}_4$  і  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Керамічна поверхня насиченого зеленого кольору може бути отримана з використанням  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  і  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , синього кольору – з використанням  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Слід звернути увагу на те, що усі кольори отримані на білій керамічній підкладинці, що приводить до висновку про необхідність попереднього відбілювання червоновипалювальних глин для отримання на їх основі фасадної кераміки нетрадиційних яскравих кольорів (синього і зеленого).

На підставі отриманої палітри для поверхневого забарвлення червоновипалювальних глин з метою надання продуктам їх випалу брунатного і вишневого кольорів було обрано солі мангану і заліза. З урахуванням літературних даних про можливість отримання сірого та чорного кольорів на червоних глинах способом їх об'ємного забарвлення мідь- та нікельвміщуючими пігментами, такі солі, як  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  були також

прийняті до розгляду з метою отримання темнозабарвленої кераміки. Для надання матеріалам акцентних кольорів (синього, зеленого) нами було застосовано солі хрому і кобальту в сукупності з прийомом відбілювання червоновипалювальних глин під час їх випалу.

Відомо, що для отримання світлозабарвленої кераміки з червоновипалювальних глин ефективним прийомом їх відбілювання є використання природних та синтетичних кальційвміщуючих добавок, знебарвлююча дія яких полягає в утворенні залізо- та кальційвміщуючих сполук, які не мають забарвлення. Враховуючи результати власних досліджень у цьому напрямку, в даній роботі для відбілювання глин було застосовано вапняк у кількості 23 мас. %, що забезпечило співвідношення  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  на рівні 0,2 для кислої глини і на рівні 0,3 для напівкислої глини, необхідні для отримання матеріалів світлого кольору. На основі шихт з вапняком і кислою чи напівкислою глиною (шифри шихт «КВ» і «НВ» відповідно) при температурі випалу 1050 °С отримані керамічні матеріали практично білого кольору з водопоглинанням 20 %, що відповідає вимогам ДСТУ Б В. 2.7-61:2008 (EN 771-1:2003, NEQ) до цієї властивості лицьової кераміки, отриманої з використанням висококарбонатних глин.

Технологія поверхневого забарвлення матеріалів сольовими розчинами полягала в тому, що на сформований зразок, який підв'ялювався в умовах приміщення протягом 5 хвилин, наносили розчини солей за допомогою пульверизатора. З метою встановлення ефективних концентрацій розчини використовували у 3-х різних концентраціях – насиченій (табл. 2), напівнасиченій і насиченій на чверть. Оброблені розчинами зразки висушували і випалювали в муфельній печі при однаковій температурі 1050 °С, після чого аналізували колір отриманих керамічних матеріалів у взаємозв'язку з видом глини чи шихти, типом солей і концентрацією їх розчинів.

Такий аналіз показав, що продукти випалу кислої глини № 1 практично не змінюють свого кольору при використанні майже усіх солей, за виключенням  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – солі, розчин якої надав їм темно-брунатного кольору навіть при мінімальній концентрації. Напівкисла глина № 2 забарвлюється більш ефективно, продукти її випалу мають насичений вишневий колір при використанні  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , світло-брунатний і темно-брунатний при використанні  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  відповідно. З використанням  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  можна отримати матеріал чорного кольору, але тільки при насиченій концентрації розчину (55,5 мас. %). Зразки чорного кольору, отримані з використанням нітрату міді, виявилися чутливими до випалу, що проявилось в утворенні тріщинуватої поверхні. Щодо концентрацій розчинів, то простежується пряма залежність насиченості кольору від кількості використаної солі (виключення становлять солі заліза і кобальту). При застосуванні  $\text{MnSO}_4$  навіть в мінімальній концентрації на зразках спостерігається

рясний нальот світлого кольору, що пов'язано із утворенням сульфатних висолів. Незважаючи на різний хромофорний ефект, водопоглинання та міцність усіх зразків у порівнянні з чистими глинами та шихтами практично не змінюються.

Відмінність прояву забарвлюючого ефекту на різних глинах можна пояснити тим, що напівкисла глина № 2 містить більшу кількість глинистої речовини, що забезпечує порівняно більшу щільність сформованих зразків і дозволяє нанесеному на їх поверхню розчину затриматися на ній протягом більшого часу, ніж це відбувалося для кислої спісненої глини № 1. В результаті цього оксиди-хромофори, які утворюються під час випалу зразків, закріплюються в більшому ступені на поверхні зразка, ніж в його об'ємі.

Незважаючи на те, продукти випалу «білих» шихт «КВ» і «НВ» при використанні хром- та кобальтвміщуючих солей дещо змінюють свій колір, забарвлення є неоднорідним і неясним. Тому для цих шихт нами було застосовано прийом їх об'ємного забарвлення зволоженням розчинами солей  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на етапі приготування керамічної маси. Такий прийом полягав у тому, що підготовлені сухі шихти «КВ» і «НВ» зачиняли не чистою водою, а розчинами солей різних концентрацій, після чого маса підлягала формуванню. В результаті такий прийом надав змогу отримати насичений синьо-блакитний колір кераміки, але тільки з використанням кобальтової солі навіть при її мінімальній концентрації у розчині (12,3 мас. %). Закономірним є вплив концентрації розчинів – більш інтенсивне забарвлення мають зразки, оброблені насиченим розчином. Звертає на себе увагу, що розчини  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , незалежно від їх концентрації, на обох «білих» шихтах проявляють дуже слабкий забарвлюючий ефект.

Таку відмінність забарвлення зразків нітратами кобальту і хрому можна пояснити особливістю процесів фазоутворення, що протікають при їх випалі. Нами було проведено рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків, отриманих з шихт «КВ» і «НВ» їх зачиненням розчином  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а також зразку, отриманого тим же способом при використанні розчину  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  на шихті «КВ». Результати РФА показали, що основною сполукою-хромофором, яка утворюється під час випалу шихти «КВ», зачиненої розчином  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , є  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$ , який має власний синьо-бузковий колір. Додаткового кольору синьої глами кераміці надають утворені під час випалу воластоніт, діопсид і меліліт, в яких катіони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  ізоморфно заміщені на  $\text{Co}^{2+}$ , що підтверджується відхиленням міжплоскошинних відстаней цих сполук від значень, характерних для їхніх ідеальних ґраток. При випалі шихти «НВ» на основі напівкислої глини поряд з означеними вище воластонітом, діопсидом і мелілітом додатково утворюється фаза  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , яка теж виконує функцію хромофору, надаючи матеріалу синьо-блакитного забарвлення. В матеріалах, забарвлених

розчином  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , хромофором являється  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Ізоморфного заміщення катіонів у ґратках утворених воластоніту, діопсиду і меліліту не відбулося за причини значної різниці в атомних радіусах  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Cr}^{3+}$ , що привело до послаблення забарвлення.

Аналізуючи отримані результати в цілому, можна заключити, що для червоновипалювальних глин хромофорний ефект досягається поверхневим забарвленням напівфабрикатів розчинами  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , а для висвітлених шихт на їх основі – об'ємним забарвленням мас розчином  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В табл. 3 наведена характеристика отриманих означеними способами кольорових керамічних зразків.

Таблиця 3.

Технологічні параметри отримання кольорових керамічних матеріалів ( $t = 1050^\circ\text{C}$ )

Вихідний матеріал	Колір випаленого зразка до забарвлення	Спосіб забарвлення	Забарвлююча сіль	Рекомендована концентрація розчину, мас. %	Колір зразка після забарвлення
Напівкисла глина №2	теракотовий	поверхнєве пропитування сольовим розчином	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	48,5*	світло-брунатний
			$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	6,1	насичений вишневий
Напівкисла глина №2 або кисла глина № 1	теракотовий	поверхнєве пропитування сольовим розчином	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12,3 ÷ 49,3*	від брунатного до темно-брунатного
Шихти «КВ» або «НВ»	білий	зачинення шихти сольовим розчином	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24,7 ÷ 49,3*	від світло-синього до синього

Примітка: «\*» – насичена концентрація розчину

В результаті проведених досліджень встановлена можливість використання водорозчинних солей для розширення кольорової палітри архітектурно-фасадної та архітектурно-художньої кераміки, що її отримують на основі червоновипалювальних глин. Такий спосіб забарвлення будівельної кераміки може бути відносно легко адаптований до реальних виробничих умов навіть діючого підприємства. Нами розраховано, що при сьогоdnішній ринковій роздрібній ціні  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на рівні 270 грн/кг з ПДВ використання цієї солі при нанесенні її насиченого розчину на 3 лицьові поверхні цегли формату 1НФ призведе до збільшення вартості однієї цеглини на 0,5 грн.

### Список літератури

1. Патент РФ № 2130443. Способ окрашивания керамических изделий / Соболев В.Н. – опубл.20.05.1999, МПК 6 C04B41/50, C04B33/14.
2. Миклашевский А.И. Технология художественной керамики. - Л.: Изд-во литературы по строительству, 1971. - 304 с.